

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年11月8日 (08.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/83614 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 69/00, (72) 発明者; および
C08G 64/04, C08J 5/00, G11B 7/24 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富岡達矢
(TOMIOKA, Tatsuya) [JP/JP], 川東宏至 (KAWATO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 長佐宗廣 (CHOSA, Munehiro) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03647
- (22) 国際出願日: 2001年4月26日 (26.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 片岡 誠 (KATAOKA, Makoto); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社 知的財産センター Chiba (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, SG, US.
特願2000-127336 2000年4月27日 (27.04.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
特願2000-157802 2000年5月29日 (29.05.2000) JP
特願2000-234047 2000年8月2日 (02.08.2000) JP
特願2000-234048 2000年8月2日 (02.08.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN FOR OPTICAL DISK SUBSTRATE AND OPTICAL DISK SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂及び光学式ディスク基板

(57) Abstract: A polycarbonate resin which has a viscosity-average molecular weight of 10,000 to 17,000 and is characterized by iron content, total free phenol amount, release agent content, terminal hydroxyl content, ¹H-NMR spectrum, etc. The resin is less apt to have defects attributable to burrs even when the amount of the release agent contained therein is not excessively large. It is hence suitable for use as a material for optical disk substrates.

(57) 要約:

本発明は、粘度平均分子量が10,000～17,000であって、鉄分含有量、遊離トータルフェノール量、離型剤含有量、水酸基末端分率、¹H-NMRスペクトル等の特徴を有するポリカーボネート樹脂に関するものである。該樹脂は、離型剤の添加量を必要以上に増やすことなく、バリによる欠陥が少なく、そのため光学式ディスク基板の素材として適している。



明 細 書

光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂及び光学式ディスク基板

技術分野

本発明は、光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂及び光学式ディスク基板に関し、さらに詳しくは、バリによる欠陥が少ない光学式ディスク基板の素材として適したポリカーボネート樹脂及び該樹脂からなる光学式ディスク基板に関する。

背景技術

ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性、低吸水性が優れているため、CD、CD-ROM、MO、CD-R、CD-RW、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAM等の光学式ディスクの基板に広く使用されている。こうした光学式ディスク基板は、通常、射出成形で、金型内に配設されたスタンプと呼ばれるニッケルの薄板にピットやグループといった信号が刻印されている面が、成形されるポリカーボネート樹脂製基板に転写され、製造する方法が採用される場合が多い。

近年における光学式ディスク基板の製造においては、一つの工場において数十から百台を超える成形機が導入されて省力化が図られ、更なる量産効果の向上が追求されていると同時に品質の管理も徹底的に行われている。しかしながら、その中でスタンプの交換や成形機の成形条件の変更等がなく、かつポリカーボネート樹脂の分子量、分子量分布、ガラス転移温度ほか流動性を規定する因子が一定範囲内で安定しているにもかかわらず、突発的にディスク基板センターホールのスプルーカット時に離型不良が発生し、その離型不良によってディスク基板外周部もしくは外周部の微細なバリが金型と擦り落ちて発生したと考えられる樹脂屑混入により、ディスク基板

の歩留まりが数%～数十%程度低下する場合がある。この現象を一般にバリによる欠陥と呼び、これを防ぐためには離型剤の添加量を増やすことにより解決できる。しかし、光学的性質の欠陥の発生、特に恒温恒湿下での加速劣化試験においてポリカーボネート樹脂の偏光白濁欠陥の発生が促進される傾向が見られ、光学的ディスクとしての記録データ保存に対する信頼性も低下するために離型剤の添加量を必要以上に増やすことはできない。

本発明は、上記状況を鑑みなされたもので、離型剤の添加量を必要以上に増やすことなく、バリによる欠陥が少ない光学式ディスク基板の素材として適したポリカーボネート樹脂及び該樹脂からなる光学式ディスク基板を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは種々検討を重ねた結果、バリによる欠陥発生が、(1) ポリカーボネート樹脂中の鉄分量及び遊離トータルフェノール量、(2) 原料の2, 2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン中の特定の不純物及びポリカーボネート樹脂中の水酸基末端分率、(3) ポリカーボネート樹脂中の鉄分量及び¹H-NMRスペクトル 又は(4) ポリカーボネート樹脂中の鉄分量及び水酸基末端分率に相関性があることを見出し、これらに基づいて本第一発明～本第四発明を完成させるに至った。

すなわち、本第一発明の要旨は以下のとおりである。

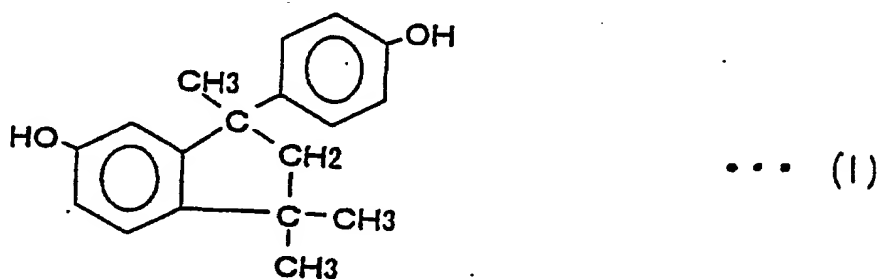
1. 粘度平均分子量が10,000～17,000であって、鉄分量が0.2 ppm以下、遊離トータルフェノール量が80 ppm以下であり、かつ離型剤を100～500 ppm含有することを特徴とする光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。
2. アセトン可溶分量が12質量%以下である前記1記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。
3. 離型剤を150～350 ppm含有するものである前記1又は2に記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

4. 離型剤が多価アルコール脂肪酸エステルである前記1～3のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

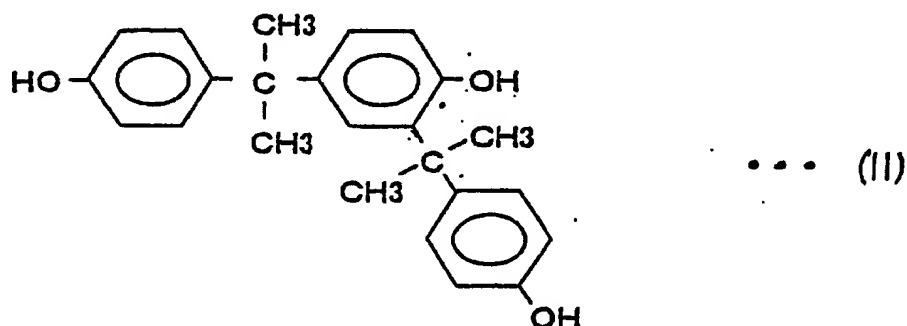
5. 前記1～4のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂からなる光学式ディスク基板。

また、本第二発明の要旨は以下のとおりである。

1. 2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔以下、2,4-ビスフェノールAという。〕量が1,000 ppm以下であり、下記式(I)



で表されるp-イソプロペニルフェノールの環状二量体（以下、環状IP Pダイマーという。）量が150 ppm以下であり、及び下記式(II)



で表されるトリスフェノール化合物（以下、単にトリスフェノールという。）量が150 ppm以下である2,2-(4-ヒドロキシフェニル)プロ

パン〔以下、ビスフェノールAという。〕を原料として製造されたものであり、粘度平均分子量が10,000～17,000であって、水酸基末端分率が7モル%未満で、かつ離型剤を100～500ppm含有することを特徴とする光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

2. 遊離トータルフェノール量が80ppm以下である前記1記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

3. 離型剤を150～350ppm含有するものである前記1又は2に記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

4. 離型剤が多価アルコール脂肪酸エステルである前記1～3のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

5. 前記1～4のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂からなる光学式ディスク基板。

また、本第三発明の要旨は以下のとおりである。

1. 下記の条件を満足することを特徴とする光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

①粘度平均分子量が10,000～17,000である

②鉄分量が0.2ppm以下である

③¹H-NMRにて測定したスペクトルにてフェニル環に基づくシグナルの化学シフト $\delta = 7.0 \sim 7.5$ ppmの強度を1,000とした場合、 $\delta = 1.02 \sim 1.08$ 及び $6.69 \sim 6.73$ ppmのシグナルの強度が0.01以下である

④離型剤を100～500ppm含有する

2. 離型剤を150～350ppm含有するものである前記1記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

3. 離型剤が多価アルコール脂肪酸エステルである前記1又は2に記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

4. 多価アルコール脂肪酸エステルがグリセリンの脂肪酸モノエステルで

ある前記 3 記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

5. 前記 1～4 のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂からなる光学式ディスク基板。

さらに、本第四発明の要旨は以下のとおりである。

1. 粘度平均分子量が 10,000～17,000 であって、鉄分量が 0.2 ppm 以下、水酸基末端分率が 7 モル%未満で、かつ離型剤を 100～500 ppm 含有することを特徴とする光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。
2. 離型剤を 150～350 ppm 含有するものである前記 1 記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。
3. 離型剤が多価アルコール脂肪酸エステルである前記 1 又は 2 に記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。
4. 多価アルコール脂肪酸エステルがグリセリンの脂肪酸モノエステルである前記 3 記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。
5. 前記 1～4 のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂からなる光学式ディスク基板。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 III-1, 比較例 III-2, 比較例 III-3 における ^1H -NMR スペクトルチャート (0～2 ppm) を示す。

図 2 は、実施例 III-1, 比較例 III-2, 比較例 III-3 における ^1H -NMR スペクトルチャート (6～8 ppm) を示す。

図 3 は、比較例 III-1 における ^1H -NMR スペクトルチャート (0～2 ppm) を示す。

図 4 は、比較例 III-1 における ^1H -NMR スペクトルチャート (6～8 ppm) を示す。

図 5 は、実施例 III-1, 比較例 III-1, 比較例 III-2, 比較例 III-

3における ^1H -NMRスペクトルの拡大チャート（1.0～1.5 ppm）を示す。

図6は、実施例 III-1、比較例 III-1、比較例 III-2、比較例 III-3における ^1H -NMRスペクトルの拡大チャート（6.5～7.0 ppm）を示す。

また、図1～図6中、符号1は、実施例 III-1、比較例 III-2、比較例 III-3におけるスペクトルを、符号2は比較例 III-1におけるスペクトルを示す。

図7は、実施例 IV-1、比較例 IV-2、比較例 IV-3におけるビスフェノールA製造工程図を示す。

図8は、比較例 IV-1におけるビスフェノールA製造工程図を示す。

また、図7及び図8中、符号1は反応器、符号3は濃縮工程、符号5は晶析工程、符号7は分離工程、符号9は洗浄工程、符号11は付加物分解工程、符号12は留出フェノール、符号13はビスフェノールAを示す。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明（第一発明～第四発明）の実施の形態について説明する。

I. 第一発明

まず、本第一発明（本項において単に「本発明」と呼ぶことがある）の光学式ディスク基板に使用されるポリカーボネート樹脂について説明する。

そのポリカーボネート樹脂としては、その化学構造や製造法については特に制限はなく種々のものを用いることができる。例えば、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネート樹脂が好適に用いられる。製造方法については、溶液法、熔融法いずれも採用できる。

上記の二価フェノールとしては、種々のものが用いられるが、例えば、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキ

シフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコールなどが好適なものとして挙げられる。これら二価フェノールの中でも、ビス (ヒドロキシフェニル) アルカン、特に2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン [ビスフェノールA] が好ましい。そして、これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどを用いることができる。さらに具体的には、ホスゲン、二価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。

そして、このポリカーボネート樹脂の化学構造は、その分子鎖が線状構造または環状構造もしくは分岐構造を有しているものを用いることができる。このうち、分岐構造を有するポリカーボネート樹脂としては、分岐剤として、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、 α , α' , α'' -トリス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス (オークレゾール) などを用いて製造したものが好ましく用いられる。また、このポリカーボネート樹脂として、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体を用いて製造されたポリエステルカーボネート樹脂を用いることもできる。さらに、これら種々の化学構造を有するポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもで

きる。

また、これらポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常10,000～30,000である。この粘度平均分子量 (M_v) は、ウベローデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度 $[\eta]$ を求め、 $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$ の式により算出した値である。このようなポリカーボネート樹脂の分子量の調節には、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

ポリカーボネート樹脂は、通常溶液法が採用されるので溶液法で得られたとして説明する。

上記の方法で製造したポリカーボネート樹脂のフレークをアセトン、ジオキサン等の溶剤を使用して溶出処理を行い、不純物、遊離トータルフェノールを溶出させる必要がある。その場合、後述するペレットの状態で、粘度平均分子量を10,000～17,000、鉄分量を0.2ppm以下、遊離トータルフェノール量を80ppm以下となるように溶出処理を行えばよい。また、アセトン可溶分量も12質量%以下にした方が好ましい。溶出処理後の乾燥させたポリカーボネート樹脂フレークに離型剤、必要によりリン系酸化防止剤を20～100ppm添加した後、押出し機でペレット化する。このペレット中の離型剤が100～500ppm（好ましくは150～350ppm）となるようにする必要がある。

離型剤が100ppm未満であると、離型不良によるバリによる欠陥の発生が増大し、500ppmを超えると、光学ディスクとしての偏光白濁欠陥が発生しやすくなり好ましくない。

離型剤としては、好ましくは、多価アルコールの脂肪酸エステルが使用され、グリセリン、トリメチルプロパン、ヘキサントリオール等の3価のアルコールや、ペンタエリスリトール、メソエリスリトール、キシリトール、ソルビトール等の4価以上のアルコールと、炭素数10～30の脂肪

酸との部分エステルが挙げられる。脂肪酸としては、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、ベヘン酸等が挙げられる。具体的には、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノラウレート等のグリセリンモノエステル、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールジパルミテート、メソエリスリトールトリラウレート、キシリトールジステアレート、キシリトールトリステアレート、キシリトールテトラステアレート等が用いられる。これらのエステルは単独でも、二種以上を併用することもできる。

リン系酸化防止剤として、例えば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスチルジホスファイト、トリス（2-クロロエチル）ホスファイト、トリス（2，3-ジクロロプロピル）ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト；トリシクロヘキシルホスファイトなどのトリシクロアルキルホスファイト；トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス（エチルフェニル）ホスファイト、トリス（ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ヒドロキシフェニル）ホスファイトなどのトリアリールホスファイト；2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのモノアルキルジアリールホスファイト；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルペンタエリスチルジホスフェート、トリス（2-クロロエチル）ホスフェート、トリス（2，3-ジクロロプロピル）ホスフェートなどのトリアル

キルホスフェート；トリシクロヘキシルホスフェートなどのトリシクロアルキルホスフェート；トリフェニルホスフェート，トリクレジルホスフェート，トリス（ノニルフェニル）ホスフェート，2-エチルフェニルジフェニルホスフェートなどのトリアリールホスフェートなどが挙げられる。これらは単独でも、二種以上を併用することもできる。

上述したように、ポリカーボネート樹脂は、ペレットの状態で、粘度平均分子量を10,000～17,000、鉄分量を0.2ppm以下、遊離トータルフェノール量を80ppm以下とする必要がある。残存鉄分量、遊離トータルフェノール量が多すぎると、バリによる欠陥が多く発生する。また、アセトン可溶分量も12質量%以下の方がバリによる欠陥の発生防止の点で好ましい。

また、粘度平均分子量が10,000未満であると、成形品の機械的強度が低下し、17,000を超えると、成形時の流動性不足により成形品に歪み残り、光学的特性が低下し好ましくない。なお、鉄分量、遊離トータルフェノール量、アセトン可溶分量の測定法は下記のとおりである。

（1）鉄分量

試料を灰化した後、グラファイトファーネス原子吸光法にて定量分析する。

（2）遊離トータルフェノール量

原料モノマーの二価フェノール、末端停止剤の一価フェノール等のトータルのフェノール類の量であり、下記の方法で分析する。

- ①試料10gを円筒濾紙に入れる。
- ②平底フラスコにアセトン120ccとガラス沸石を2～3個入れる。
- ③ソックスレー抽出を行う。抽出時間は1回目のアセトンリフラックスが終了する時点より、ペレットの場合は4時間である。
- ④アセトン溶液をロータリーエバポレーターにセットし、アセトンを留去し濃縮乾固する。

- ⑤乾燥器で105℃で1時間乾燥させた後、室温になるまで放冷する。
- ⑥10ccの塩化メチレンを加えて内容物を溶解させる。
- ⑦0.1規定の水酸化ナトリウム水溶液を50cc加え、スターラーで15分間攪拌する。
- ⑧静置分離し、水層（上層）の水酸化ナトリウム溶液を約25cc採取し、5Aの濾紙で濾過する。
- ⑨濾液のトータルフェノール量を分光光度計で測定する。

（3）アセトン可溶分量

- ①試料1gを塩化メチレン10ccに溶解させる。
- ②アセトン200ccに入れ、ポリカーボネートを沈殿させる。
- ③ポリカーボネートを濾過して除く。
- ④濾液を濃縮乾固させた後、重さを測定し、アセトン可溶分量とする。

本発明の光学式ディスク基板は、上記ポリカーボネートペレットを射出成形法、圧縮成形法、押出成形法など任意の方法で成形することにより得ることができる。なかでも、スタンプを使用した射出成形法が好ましい。

次に、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。

〔実施例 I - 1〕

ビスフェノールAとホスゲンを原料として使用し、溶液法で調製した、アセトン可溶分量が14質量%、遊離トータルフェノール量が120ppmであるフレーク状のポリカーボネート100kgにアセトン225kgを加えて50℃で1時間攪拌して溶出処理を行った。その後、アセトンを除去し、120℃、1.3～40hPaの減圧下で20時間乾燥させた。得られたフレーク状のポリカーボネートの粘度平均分子量は14,900であり、それに離型剤としてグリセリンモノステアレート300ppm、リン系酸化防止剤としてトリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト40ppmを添加した後、押出機でペレット化した。そのペレットのアセトン可溶分量は8質量%、遊離トータルフェノール量は70ppm

m、鉄分は0.1 ppmであり、グリセリンモノステアレート280 ppmであった。このペレットを射出成形機（住友重機械社製：DISK5）に供給し、下記の条件で径130 mm、厚み1.2 mmのディスク基板を600枚製造した。

- ・ シリンダー温度：325℃
- ・ 金型温度：90℃（スタンパ側）／85℃
- ・ スタンパー：CD-ROM用

得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は4.5%であった。ディスク基板を90℃90%の恒温恒湿下で300時間加速劣化させた後、電気特性検査機を用いて測定したところ、ブロックエラーレートが5であった。

〔実施例 I-2〕

ビスフェノールAとホスゲンを原料として使用し、溶液法で調製した、アセトン可溶分量が12質量%、遊離トータルフェノール量が120 ppmであるフレーク状のポリカーボネート100 kgにアセトン225 kgを加えて60℃で1時間攪拌して溶出処理を行った。その後、アセトンを除去し、120℃、1.3～40 hPaの減圧下で20時間乾燥させた。得られたフレーク状のポリカーボネートの粘度平均分子量は14,900であり、それに離型剤としてグリセリンモノステアレート300 ppm、リン系酸化防止剤としてトリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト40 ppmを添加した後、押出機でペレット化した。そのペレットのアセトン可溶分量は6質量%、遊離トータルフェノール量は40 ppm、残留鉄分は0.1 ppmであり、グリセリンモノステアレートは280 ppmであった。このペレットを実施例 I-1と同様にディスク基板を600枚製造した。得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は2.5%であった。

〔比較例 I-1〕

ビスフェノールAとホスゲンを原料として使用し、溶液法で調製した、アセトン可溶分量が14質量%、遊離トータルフェノール量が120ppmである粘度平均分子量14,900のフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレート300ppm、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト40ppmを添加した後、押出機でペレット化した。そのペレットのアセトン可溶分量は13質量%、遊離トータルフェノール量は9.0ppm、残留鉄分は0.1ppmであり、グリセリンモノステアレートは280ppmであった。このペレットを実施例I-1と同様にディスク基板を600枚製造した。得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は15%であった。

〔比較例I-2〕

ビスフェノールAとホスゲンを原料として使用し、溶液法で調製した、アセトン可溶分量が14質量%、遊離トータルフェノール量が120ppmであるフレーク状のポリカーボネート100kgにアセトン225kgを加えて50℃で1時間攪拌して溶出処理を行った。その後、アセトンを除去し、120℃、1.3~40hPaの減圧下で20時間乾燥させた。得られたフレーク状のポリカーボネートの粘度平均分子量は14,900であり、それに離型剤としてグリセリンモノステアレート50ppm、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト40ppmを添加した後、押出機でペレット化した。そのペレットのアセトン可溶分量は8質量%、遊離トータルフェノール量は80ppm、残留鉄分は0.1ppmであり、グリセリンモノステアレートは40ppmであった。このペレットを実施例I-1と同様にディスク基板を600枚製造した。得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は11.0%であった。

〔比較例I-3〕

ビスフェノールAとホスゲンを原料として使用し、溶液法で調製した、アセトン可溶分量が14質量%、遊離トータルフェノール量が120ppmを含有するフレーク状のポリカーボネート100kgにアセトン225kgを加えて50℃で1時間攪拌して溶出処理を行った。その後、アセトンを除去し、120℃、1.3~40hPaの減圧下で20時間乾燥させた。得られたフレーク状のポリカーボネートの粘度平均分子量は14,900であり、それに離型剤としてグリセリンモノステアレート600ppm、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト40ppmを添加した後、押出機でペレット化した。そのペレットのアセトン可溶分量は8質量%、遊離トータルフェノール量は80ppm、残留鉄分は0.1ppmであり、グリセリンモノステアレート550ppmであった。このペレットを実施例I-1と同様にディスク基板を600枚製造した。得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は4.0%であったが、ディスク基板を90℃90%の恒温恒湿下で300時間加速劣化させた後、電気特性検査機を用いて測定したところ、ブロックエラーレートが25であった。

II. 第二発明

本第二発明(本項において単に「本発明」と呼ぶことがある)について詳細に説明する。

まず、本発明においては、ポリカーボネート樹脂の原料であるビスフェノールA中の2,4-ビスフェノールAの量を1,000ppm以下、環状IPPダイマーの量を150ppm以下、トリスフェノールの量を150ppm以下にする必要がある。上記のそれぞれの量が多すぎると、ポリカーボネートにしてディスクを成形する際、バリによる欠陥が多く発生する。

ここで、ビスフェノールAはフェノールとアセトンから常套のプロセスで製造されるが、プロセスのある段階で精製しなければならない。いろい

ろな精製法を採用することができるが、特開平7-25798号公報に開示されているように、ビスフェノールAとフェノールの付加物の段階で精製するのが好ましい。すなわち、酸触媒の存在下にフェノールとアセトンを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールの付加物を晶析させ、生成したスラリーの固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、スラリーの固液分離後でフェノールの除去前に、更に少なくとも一回、ビスフェノールAとフェノールの付加物をフェノールに溶解させ、晶析させた後スラリーの固液分離をする操作を繰り返せばよい。

次に、本発明の光学式ディスク基板に使用されるポリカーボネート樹脂について説明する。

そのポリカーボネート樹脂としては、二価フェノールとしてのビスフェノールAとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネート樹脂が好適に用いられる。製造方法については、溶液法、熔融法いずれも採用できる。

この場合、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどを用いることができる。さらに具体的には、ホスゲン、二価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。

そして、このポリカーボネート樹脂の化学構造は、その分子鎖が線状構造または環状構造もしくは分岐構造を有しているものを用いることができる。このうち、分岐構造を有するポリカーボネート樹脂としては、分岐剤として、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(オークレゾール)などを用いて製造したものが好ましく用いられる。

また、これらポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常10,000

00～30, 000であるが、本発明のポリカーボネート樹脂については、10, 000～17, 000の範囲のものであることが必要である。この粘度平均分子量 (M_v) は、第一発明のところで述べたと同様に求めた値である。このようなポリカーボネート樹脂の分子量の調節には、末端停止剤としてのフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

その場合、水酸基末端分率が後述するペレットの状態で7モル%未満となるように、末端停止剤の量を調整する必要がある。

ポリカーボネート樹脂は、通常溶液法が採用されるので溶液法で得られたとして説明する。

重縮合後のポリカーボネート溶液を各種公知の方法で洗浄して精製し、精製されたポリカーボネート溶液を各種公知の方法でフレーク化すればよい。

上記の方法で製造されたポリカーボネート樹脂のフレーク中の遊離トータルフェノール量が多い場合は、アセトン、ジオキサン等の溶剤を使用して溶出処理を行い、遊離トータルフェノールを溶出させ、80ppm以下にした方が好ましい。その場合、後述するペレットの状態で、粘度平均分子量を10, 000～17, 000、水酸基末端分率を7モル%未満、好ましくは遊離トータルフェノール量を80ppm以下となるように溶出処理を行えばよい。

必要により溶出処理した後の乾燥させたポリカーボネート樹脂フレークに離型剤、必要によりリン系酸化防止剤を20～100ppm添加した後、押出し機でペレット化する。このペレット中の離型剤が100～500ppm (好ましくは150～350ppm) となるようにする必要がある。

離型剤が100ppm未満であると、離型不良によるバリによる欠陥の発生が増大し、500ppmを超えると、光学ディスクとしての偏光白濁欠陥が発生しやすくなり好ましくない。

離型剤については、第一発明のところで述べた内容があてはまる。

また、リン系酸化防止剤についても、第一発明のところで述べた内容があてはまる。

上述したように、ポリカーボネート樹脂は、ペレットの状態で、粘度平均分子量を10,000～17,000、水酸基末端分率を7モル%未満とする必要がある。水酸基末端分率が大きすぎると、バリによる欠陥が多く発生する。また、遊離トータルフェノール量が80ppm以下の方がバリによる欠陥の発生防止の点で好ましい。

また、粘度平均分子量が10,000未満であると、成形品の機械的強度が低下し、17,000を超えると、成形時の流動性不足により成形品に歪み残り、光学的特性が低下し好ましくない。

なお、ビスフェノールA中の各不純物量及びポリカーボネート樹脂の水酸基末端分率、遊離トータルフェノール量の測定法は下記のとおりである。

(1) ビスフェノールA中の不純物量

試料をアセトニトリルに溶かし、既存物質をリファレンスとして用い液体クロマトグラフィーにて定量分析を行う。

(2) 水酸基末端分率（末端停止剤にp-tert-ブチルフェノールを使用した場合）

試料を重クロロホルムに溶かし、¹H NMRを測定する。OH基に対しオルト位のプロトンA量と、末端基のp-tert-ブチルフェニル基のブチル基のプロトン量Bを求め、下記式より算出する。

$$\text{水酸基末端分率 (モル\%)} = 100 \times (A/2) / [(A/2) + (B/9)]$$

(3) 遊離トータルフェノール量

分析方法については、第一発明のところで述べたとおりである。

本発明の光学式ディスク基板は、第一発明のところで述べた成形方法により成形される。なかでも、スタンプを使用した射出成形法が好ましい。

次に、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。

〔実施例 II-1〕

フェノール1, 000 kgとアセトン100 kgを混合し、これに塩酸を加えて65℃で4時間縮合反応を行った。反応生成液を蒸留し、塩酸と水と若干のフェノールを塔頂から回収した。塔底物には、ビスフェノールAが32.0質量%、フェノールが64.4質量%、その他の化合物が3.6質量%含まれていた。このビスフェノールAのフェノール溶液を55℃まで冷却した状態で2時間放置した。溶液はビスフェノールAのフェノール付加物を含むスラリー状態になっていた。これを濾過器で吸引濾過し、得られた結晶をフェノールで洗浄し、結晶サンプル（イ）を得た。この結晶サンプル（イ）を165℃で熔融し、減圧下でフェノールを留去してビスフェノールA（ロ）を得た。このビスフェノールA（ロ）の不純物濃度については、2, 4-ビスフェノールAが1, 200 ppm、環状IPPダイマーが200 ppm、トリスフェノールが160 ppmであった。

上記結晶サンプル（イ）を得る過程で得られたビスフェノールAのフェノール付加物結晶100 kgにフェノール100 kgを加え95℃に加温して溶解させた。このビスフェノールAのフェノール溶液を55℃まで冷却した状態で2時間放置したところ、該溶液はビスフェノールAのフェノール付加物結晶を含むスラリー状態になっていた。これを吸引濾過し、得られた結晶をフェノールで洗浄して、結晶サンプル（ハ）を作製した。この結晶サンプル（ハ）を165℃で熔融し、減圧下でフェノールを留去後、攪拌下冷却し、フレーク状のビスフェノールA（ニ）を得た。このビスフェノールA（ニ）の不純物濃度については、2, 4-ビスフェノールAが180 ppm、環状IPPダイマーが10 ppm、トリスフェノールが20 ppmであった。

上記ビスフェノールA（ニ）を用いて下記の条件でホスゲン法にて重合した。（1）ポリカーボネートオリゴマーの調製

5質量%水酸化ナトリウム水溶液400リットルに、ビスフェノールA 60kgを溶解させ、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム溶液を調製した。

次いで、室温に保持したこのビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を138リットル/h rの流量で、またメチレンクロライドを69リットル/h rの流量で、内径10mm、管長10mの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを10kg/h rの流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管になっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を25℃に保った。

また、排出液のpHは10～11を示すように調整した。このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離除去し、メチレンクロライド相(220リットル)を採取し、ポリカーボネートオリゴマー溶液を得た。

(2) ポリカーボネートの製造

上記(1)で得られたポリカーボネートオリゴマー溶液10リットルに、p-tertブチルフェノール118gを溶解させ、これに水酸化ナトリウム水溶液(NaOH; 75g, 水; 1リットル)とトリエチルアミン1.17ミリリットルを加え、300rpmで常温にて30分間攪拌した。次いで、メチレンクロライド8リットル及びビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液(ビスフェノールA; 607g, NaOH; 320g, 水; 5リットル)を加え、500rpmで常温にて1時間攪拌した。その後、メチレンクロライド5リットルを加え、500rpmで常温にて10分間攪拌した。攪拌停止後、静置分離し、有機相を得た。この有機相を0.03規定の水酸化ナトリウム水溶液5リットルでアルカリ洗浄、0.2規定の塩酸5リットルで酸洗浄及び水5リットルで水洗(2回)を順次行った後、メチレンクロライドを留去し、フレーク状のポリカーボネートを得た。得

られたポリカーボネートフレークを120℃で48時間真空乾燥し、粘度平均分子量14,500のポリカーボネートフレークを得た。同様な操作により約50kgのポリカーボネートフレークを得た。

得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレートを300ppm、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを40ppm添加した後、押出し機でペレット化した。そのペレットの水酸基末端分率は4モル%であり、遊離トータルフェノール量は40ppm、グリセリンモノステアレート含有量は280ppmであった。このペレットを射出成形機(住友重機械社製:DISK5)に供給し、下記の条件で径130mm、厚み1.2mmのディスク基板を600枚製造した。

- ・シリンダー温度:325℃
- ・金型温度:90℃(スタンパ側)/85℃
- ・スタンパー:CD-ROM用

得られたディスク基板を傷欠検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は4.5%であった。また、ディスク基板を90℃、90%の恒温恒湿下で300時間加速劣化させた後、電気特性検査機を用いて測定したところ、ブロックエラーレートが5であった。

[比較例 II-1]

実施例1にて製造したビスフェノールA(ニ)を用いて実施例II-1と同様にして重合し、粘度平均分子量14,500のポリカーボネートフレークを得た。得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレートを30ppm、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを40ppm添加した後、押出し機でペレット化した。そのペレットの水酸基末端分率は4モル%であり、遊離トータルフェノール量は40ppm、グリセリンモノステアレート含有量は20ppmであった。このペレットを実施例II-1と同様に

してディスク基板を600枚製造した。得られたディスク基板を傷欠検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は11.0%であった。

〔比較例 II-2〕

実施例 II-1 にて製造したビスフェノールA (ニ) を用いてホスゲン法にて重合し、粘度平均分子量14,500のポリカーボネートフレークを得た。得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレートと600ppm、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを40ppm添加した後、押出し機でペレット化した。そのペレットの水酸基末端分率は4モル%であり、遊離トータルフェノール量は40ppm、グリセリンモノステアレート含有量は560ppmであった。このペレットを実施例 II-1 と同様にしてディスク基板を600枚製造した。得られたディスク基板を傷欠検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は4.0%であったが、ディスク基板を90℃、90%の恒温恒湿下で300時間加速劣化させた後、電気特性検査機を用いて測定したところ、ブロックエラーレートが26であった。

〔比較例 II-3〕

実施例 II-1 の途中で得られたビスフェノールA (ロ) を用いて実施例 II-1 と同様に重合し、粘度平均分子量14,500のポリカーボネートフレークを得た。得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレートと300ppm、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを40ppm添加した後、押出し機でペレット化した。そのペレットの水酸基末端分率は8モル%であり、遊離トータルフェノール量は90ppm、ステアリルアルコールモノグリセリド含有量は280ppmであった。このペレットを実施例 II-1 と同様にしてのディスク基板を600枚製造した。得られたディスク基板を傷欠検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は15.0%であった。

III. 第三発明

本第三発明（本項において単に「本発明」と呼ぶことがある）について詳細に説明する。

まず、本発明の光学式ディスク基板に使用されるポリカーボネート樹脂について説明する。

そのポリカーボネート樹脂としては、その化学構造や製造法については特に制限はなく種々のものを用いることができる。例えば、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネート樹脂が好適に用いられる。製造方法については、溶液法、熔融法いずれも採用できる。

二価フェノールとしては、第一発明のところで述べた内容があてはまる。また、カーボネート前駆体についても、第一発明のところで述べた内容があてはまる。ポリカーボネート樹脂の化学構造についても、第一発明のところで述べた内容があてはまる。

また、これらポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常10,000～30,000である。この粘度平均分子量（ M_v ）は、第一発明のところで述べたと同様にして求められる。

上記の方法で製造したポリカーボネート樹脂のフレークに離型剤、必要によりリン系酸化防止剤を20～100ppm添加した後、押出し機でペレット化する。このペレット中の離型剤が100～500ppm（好ましくは150～350ppm）となるようにする必要がある。

離型剤が100ppm未満であると、離型不良によるバリによる欠陥の発生が増大し、500ppmを超えると、光学ディスクとしての偏光白濁欠陥が発生しやすくなり好ましくない。

また、そのペレットの粘度平均分子量が10,000～17,000であって、鉄分量が0.2ppm以下であり、 $^1\text{H-NMR}$ にて測定したスペクトルにてフェニル環に基づくシグナルの化学シフト $\delta = 7.0 \sim 7.5$

p p mの強度を1, 000とした場合、 $\delta = 1.02 \sim 1.08$ 及び6.69~6.73 p p mのシグナルの強度が0.01以下である。その $\delta = 1.02 \sim 1.08$ 及び6.69~6.73 p p mのシグナルは何らかの不純物に起因するものと思われる。

上記の性質のうち、鉄分量と ^1H -NMRスペクトルを満足させるためには、特に限定されないが、フェノールとアセトンとの反応後の混合物から未反応アセトン、副生水及び助触媒のアルキルメルカプタンを蒸留除去した残液を、酸型イオン交換樹脂と接触させる方法のようにビスフェノールAを製造する段階で精製するのがより効果的である。

離型剤については、第一発明のところで述べた内容があてはまる。

また、リン系酸化防止剤についても、第一発明のところで述べた内容があてはまる。

上述したように、ポリカーボネート樹脂は、ペレットの状態で、粘度平均分子量を10,000~17,000、鉄分量を0.2 p p m以下、及び ^1H -NMRにて測定したスペクトルにてフェニル環に基づくシグナルの化学シフト $\delta = 7.0 \sim 7.5$ p p mの強度を1,000とした場合、 $\delta = 1.02 \sim 1.08$ 及び6.69~6.73 p p mのシグナルの強度が0.01以下である必要がある。鉄分量が多すぎたり、上記の ^1H -NMRスペクトルの条件を満足しないと、バリによる欠陥が多く発生する。

また、粘度平均分子量が10,000未満であると、成形品の機械的強度が低下し、17,000を超えると、成形時の流動性不足により成形品に歪みが残る、光学的特性が低下し好ましくない。なお、鉄分量、 ^1H -NMRの測定法は下記のとおりである。

(1) 鉄分量

試料を灰化した後、グラファイトファーネス原子吸光法にて定量分析した。

(2) ^1H -NMR

試料 40 mg を径 5 mm の NMR 試料管に採取し、重クロロホルム 0.6 ミリリットルで室温下で均一に溶解させ、日本電子社製 500 MHz NMR (LAMBDA-500) にて下記の条件で ^1H -NMR を測定した。

測定条件

パルス幅	45 度
パルス繰り返し時間	9 sec
積算回数	256 回
化学シフト基準	テトラメチルシラン
測定温度	室温
BF 値	0.15

本発明の光学式ディスク基板は、第一発明のところで述べた成形方法により成形される。なかでも、スタンパを使用した射出成形法が好ましい。

次に、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。

[実施例 III-1]

(1) ビスフェノール A の製造

内径 20 mm、高さ 1,500 mm の充填層式の反応器にスルホン酸型陽イオン交換樹脂 (三菱化学 (株) 製、ダイヤイオン-104H) を充填した。反応温度 80℃ に保ち、反応器入口より、フェノール、アセトン及びエチルメルカプタンを、フェノール/アセトン (モル比) = 10、アセトン/メルカプタン (モル比) = 20、 $LHSV = 1\text{ Hr}^{-1}$ の条件で流通させ、反応を行った。アセトン転化率 75% に落ち着いたところで、反応混合物から圧力 66.6 kPa、温度 172℃ にて未反応アセトン、副生水及び一部の過剰フェノールを留去した。その塔底液を、内径 20 mm、高さ 1,500 mm の充填層式の反応器に充填したスルホン酸型陽イオン交換樹脂 (三菱化学 (株) 製、ダイヤイオン-104H) と温度 80℃、 $LHSV = 3\text{ Hr}^{-1}$ で接触させた。次いで、その接触液を、圧力 15.7 kPa、温度 134℃ にて過剰フェノールを留去し、ビスフェノール A 濃度を

40質量%に濃縮した。この濃縮液を43℃に冷却してフェノールアダクトを晶析し、次いで固液分離した。フェノールアダクトは、圧力4.0 kPa、温度170℃にてフェノールを除去しビスフェノールAを得た。

(2) ポリカーボネートオリゴマーの調製

5質量%水酸化ナトリウム水溶液400リットルに、上記の方法で製造したビスフェノールA60kgを溶解させ、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

次いで、室温に保持したこのビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を138リットル/hの流量で、またメチレンクロライド69リットル/hの流量で、内径10mm、管長10mの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを10kg/hの流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管になっており、ジャケット部には冷却水を通して反応液の反応温度を25℃に保った。

また、排出液のpHを10～11に示すように調整した。このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離除去し、メチレンクロライド相(220リットル)を採取し、ポリカーボネートオリゴマー溶液を得た。

(3) ポリカーボネートの製造

上記(2)で得られたポリカーボネートオリゴマー溶液10リットルに、p-tert-ブチルフェノール118gを溶解させ、これに水酸化ナトリウム水溶液(NaOH; 75g, 水; 1リットル)とトリエチルアミン1.17ミリリットルを加え、300rpmで常温にて30分間攪拌した。次いで、メチレンクロライド8リットル及びビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液(ビスフェノールA; 607g, NaOH; 320g, 水; 5リットル)を加え、500rpmで常温にて1時間攪拌した。その後、メチレンクロライド5リットルを加え、500rpmで常温にて10分間攪拌した。攪拌停止後、静置分離し、有機相を得た。この有機相を0.03

規定の水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルでアルカリ洗浄、0.2 規定の塩酸 5 リットルで酸洗浄及び水 5 リットルで水洗（2 回）を順次行った後、メチレンクロライドを留去し、フレーク状のポリカーボネートを得た。得られたポリカーボネートフレークを 120℃で 48 時間真空乾燥させ、粘度平均 14,500 のポリカーボネートフレークを得た。同様な操作により約 50 kg のポリカーボネートフレークを得た。

（4）ペレットの製造

上記（3）で得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレート 300 ppm、リン系酸化防止剤としてトリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト 40 ppm 添加した後、押出し機でペレット化した。このペレットの粘度平均分子量は 14,200、鉄分量は 0.1 ppm、¹H-NMR にて測定したスペクトルにてフェニル環に基づくシグナルの化学シフト $\delta = 7.0 \sim 7.5$ ppm の強度を 1,000 とした場合、 $\delta = 1.02 \sim 1.08$ 及び $6.69 \sim 6.73$ ppm のシグナルの強度が 0（未検出）（図 1、図 2、図 5、図 6 参照）、離型剤量は 250 ppm であった。

（5）成形及び検査

上記（4）で得られたペレットを射出成形機（住友重機械社製：DISK 5）に供給し、下記の条件で径 130 mm、厚み 1.2 mm のディスク基板を 600 枚製造した。

シリンダー温度：325℃

金型温度：90℃（スタンパ側）／85℃

スタンパ：CD-ROM 用

得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は 4.5% であった。また、ディスク基板を 90℃、90% の恒温恒湿で 300 時間加速劣化させた後、電気特性検査機を用いて測定したところ、ブロックエラーレートは 6 であった。

〔比較例 III-1〕

(1) ビスフェノールAの製造

実施例 III-1の(1)において、反応後の混合物から未反応アセトン、副生水及び一部の過剰フェノールを除去した塔底液をスルホン酸型陽イオン交換樹脂と接触させなかったこと以外は同様にビスフェノールAを製造した。

(2) ポリカーボネートオリゴマーの調製

実施例 III-1の(2)と同様にして、比較例 III-1の(1)で製造されたビスフェノールAを使用してポリカーボネートオリゴマー溶液を得た。

(3) ポリカーボネートの製造

実施例 III-1の(3)と同様にして、比較例 III-1の(2)で製造されたポリカーボネートオリゴマー溶液を使用して粘度平均分子量14,300のポリカーボネートフレークを得た。

(4) ペレットの製造

上記(3)で得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレートを300ppm、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを40ppm添加した後、押出し機でペレット化した。このペレットの粘度平均分子量は14,000、鉄分量は0.3ppm、離型剤量は250ppmであり、¹H-NMRにて測定したスペクトルにてフェニル環のプロトンに基づくシグナルの化学シフト $\delta = 7.0 \sim 7.5$ ppmの強度を1,000とした場合、 $\delta = 1.04$ ppmに一本のシグナルが見られ、強度は0.23、及び $\delta = 6.69, 6.71$ ppmにシグナルが見られ、強度は0.90、0.32であった(図3～図6参照)。

(5) 成形及び検査

上記(4)で得られたペレットを使用し、実施例 III-1の(5)と同様にして径130mm、厚み1.2mmのディスク基板を600枚製造した。

得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は15%であった。

〔比較例 III-2〕

(1) ビスフェノールAの製造

実施例 III-1の(1)と同様にしてビスフェノールAを得た。

(2) ポリカーボネートオリゴマーの調製

実施例 III-1の(2)と同様にしてポリカーボネートオリゴマー溶液を得た。

(3) ポリカーボネートの製造

実施例 III-1の(3)と同様にしてポリカーボネートポリカーボネートフレークを得た。

(4) ペレットの製造

上記(3)で得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレート 600 ppm 、リン系酸化防止剤としてトリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト 40 ppm 添加した後、押出し機でペレット化した。このペレットの粘度平均分子量は14,200、鉄分量は 0.1 ppm 、 $^1\text{H-NMR}$ にて測定したスペクトルにてフェニル環に基づくシグナルの化学シフト $\delta = 7.0 \sim 7.5\text{ ppm}$ の強度を1,000とした場合、 $\delta = 1.02 \sim 1.08$ 及び $6.69 \sim 6.73\text{ ppm}$ のシグナルの強度が0(未検出)(図1, 図2, 図5, 図6参照)、離型剤量は 530 ppm であった。

(5) 成形及び検査

上記(4)で得られたペレットを使用し、実施例 III-1の(5)と同様にして径130mm、厚み1.2mmのディスク基板を600枚製造した。

得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は3.9%であった。また、ディスク基板を 90°C 、90%の恒温恒湿で300時間加速劣化させた後、電気特性検査機を用いて測定したところ、

ブロックエラーレートは29であった。

[比較例 III-3]

(1) ビスフェノールAの製造

実施例 III-1の(1)と同様にしてビスフェノールAを得た。

(2) ポリカーボネートオリゴマーの調製

実施例 III-1の(2)と同様にしてポリカーボネートオリゴマー溶液を得た。

(3) ポリカーボネートの製造

実施例 III-1の(3)と同様にしてポリカーボネートポリカーボネートフレークを得た。

(4) ペレットの製造

上記(3)で得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレート 30 ppm 、リン系酸化防止剤としてトリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトを 40 ppm 添加した後、押出し機でペレット化した。このペレットの粘度平均分子量は14,200、鉄分量は 0.1 ppm 、 $^1\text{H-NMR}$ にて測定したスペクトルにてフェニル環に基づくシグナルの化学シフト $\delta = 7.0 \sim 7.5\text{ ppm}$ の強度を1,000とした場合、 $\delta = 1.02 \sim 1.08$ 及び $6.69 \sim 6.73\text{ ppm}$ のシグナルの強度が0(未検出)(図1, 図2, 図5, 図6参照)、離型剤量は 20 ppm であった。

(5) 成形及び検査

上記(4)で得られたペレットを使用し、実施例 III-1の(5)と同様にして径130mm、厚み1.2mmのディスク基板を600枚製造した。

得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は18%であった。

IV. 第四発明

本第四発明(本項において単に「本発明」と呼ぶことがある)について

詳細に説明する。

まず、本発明の光学式ディスク基板に使用されるポリカーボネート樹脂について説明する。

そのポリカーボネート樹脂としては、その化学構造や製造法については特に制限はなく種々のものを用いることができる。例えば、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネート樹脂が好適に用いられる。製造方法については、溶液法、熔融法いずれも採用できる。

二価フェノールとしては、第一発明のところで述べた内容が当てはまる。また、カーボネート前駆体についても、第一発明のところで述べた内容が当てはまる。ポリカーボネート樹脂の化学構造についても、第一発明のところで述べた内容が当てはまる。

また、これらポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常10,000～30,000である。この粘度平均分子量(M_v)は、第一発明のところで述べたと同様に求められる。

上記の方法で製造したポリカーボネート樹脂のフレークに離型剤、必要によりリン系酸化防止剤を20～100ppm添加した後、押出し機でペレット化する。このペレット中の離型剤が100～500ppm（好ましくは150～350ppm）となるようにする必要がある。

離型剤が100ppm未満であると、離型不良によるバリによる欠陥の発生が増大し、500ppmを超えると、光学ディスクとしての偏光白濁欠陥が発生しやすくなり好ましくない。

また、そのペレットの粘度平均分子量が10,000～17,000であって、鉄分量が0.2ppm以下、水酸基末端分率が7モル%未満であることが必須である。ここで、水酸基末端分率とは、ポリカーボネートの全末端に対する水酸基末端の割合（モル%）であり、後に述べる測定方法で測定される値である。

上記の性質のうち、鉄分量と水酸基末端分率を満足させるためには、特に限定されないが、例えば、特開平6-48970号公報に記載されている方法、すなわち、ビスフェノールAとフェノールの付加物を精製フェノールで洗浄したのち、フェノールとビスフェノールAとに分解し、該フェノールを反応系にリサイクルする方法のようにビスフェノールAを製造する段階で精製するのがより効果的である。

離型剤については、第一発明のところで述べた内容があてはまる。

また、リン系酸化防止剤についても、第一発明のところで述べた内容があてはまる。

上述したように、ポリカーボネート樹脂は、ペレットの状態で、粘度平均分子量を10,000~17,000、鉄分量を0.2ppm以下、水酸基末端分率を7モル%未満とする必要がある。鉄分量が多すぎたり、水酸基末端分率が高すぎると、バリによる欠陥が多く発生する。

また、粘度平均分子量が10,000未満であると、成形品の機械的強度が低下し、17,000を超えると、成形時の流動性不足により成形品に歪みが残る、光学的特性が低下し好ましくない。なお、鉄分量、水酸基末端分率の測定法は下記のとおりである。

(1) 鉄分量

試料を灰化した後、グラファイトファーネス原子吸光法にて定量分析した。

(2) 水酸基末端分率（末端停止剤にp-tert-ブチルフェノールを使用した場合）

試料40mgを径5mmのNMR試料管に採取し、重クロロホルム0.6ミリリットルで室温下で均一に溶解させる。日本電子社製500MHz NMR（LAMBDA-500）にて下記の条件で¹H-NMRを測定した。

測定条件

パルス幅

45度

パルス繰り返し時間	9 s e c
積算回数	2 5 6 回
化学シフト基準	テトラメチルシラン
測定温度	室温
B F 値	0 . 1 5

NMRスペクトルにて、 $\delta = 6.6$ p p mの末端OHの近傍のo-フェニルの特性シグナル強度をXとし、 $\delta = 1.3$ p p mのt-ブチルの特性シグナル強度をYとし、下記式より求めた。

$$\text{水酸基末端分率 (モル\%)} = 100 \times (X/2) / [(X/2) + (Y/9)]$$

本発明の光学式ディスク基板は、本発明の光学式ディスク基板は、第一発明のところで述べた成形方法により成形される。なかでも、スタンプを使用した射出成形法が好ましい。

次に、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。

[実施例 IV-1]

(1) ビスフェノールAの製造

図7に示すビスフェノールA製造工程図に従って、連続プロセスにより、ビスフェノールを製造した。まず、陽イオン樹脂600gが充填された反応器1に、フェノールを4600g/hr、アセトンを280g/hr及びエチルメルカプタンを16g/hrの速度で温度を75℃に維持しながら、連続的に供給する。反応混合物2は濃縮工程3に導かれ、165℃、53.3kPaの条件でビスフェノールAの濃度が30質量%になるように濃縮され、この濃縮液4は晶析工程5へ導かれ、45℃の条件で冷却処理が施され、ビスフェノールAとフェノールとの付加物が晶析する。次にこの付加物のスラリー6は分離工程7に送られ、付加物結晶と母液とに分離される。付加物結晶8は洗浄工程9において、精製フェノールにより湿ケーキの0.5倍（質量比）量で洗浄され、洗浄された付加物結晶10は

再結晶を経て付加物分解工程 11 に送られる。この分解工程においては、
2. 6 k P a、1 7 0℃の条件で付加物は分解され、大部分のフェノール
が留出する。この留出フェノール 1 2 は全量反応器 1 にリサイクルされる。
一方、分解工程 11 から取り出されたビスフェノール A 1 3 は、その中の
残留フェノールをスチームストリッピングにより実質上完全に除去して製
品ビスフェノール A とする。

(2) ポリカーボネートオリゴマーの調製

5 質量%水酸化ナトリウム水溶液 4 0 0 リットルに、上記の方法で製造
したビスフェノール A 6 0 k g を溶解させ、ビスフェノール A の水酸化ナ
トリウム水溶液を調製した。

次いで、室温に保持したこのビスフェノール A の水酸化ナトリウム水溶
液を 1 3 8 リットル/h r の流量で、またメチレンクロライド 6 9 リット
ル/h r の流量で、内径 1 0 m m、管長 1 0 m の管型反応器にオリフィス
板を通して導入し、これにホスゲンを 1 0 k g/h r の流量で吹き込み、
3 時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管になってお
り、ジャケット部には冷却水を通して反応液の反応温度を 2 5℃に保った。

また、排出液の p H を 1 0 ~ 1 1 に示すように調整した。このようにし
て得られた反応液を静置することにより、水相を分離除去し、メチレンク
ロライド相 (2 2 0 リットル) を採取し、ポリカーボネートオリゴマー溶
液を得た。

(3) ポリカーボネートの製造

上記 (2) で得られたポリカーボネートオリゴマー溶液 1 0 リットルに、
p - t - ブチルフェノール 1 1 8 g を溶解させ、これに水酸化ナトリウム
水溶液 (N a O H ; 7 5 g, 水 ; 1 リットル) とトリエチルアミン 1 . 1
7 ミリリットルを加え、3 0 0 r p m で常温にて 3 0 分間攪拌した。次い
で、メチレンクロライド 8 リットル及びビスフェノール A の水酸化ナトリ
ウム水溶液 (ビスフェノール A ; 6 0 7 g, N a O H ; 3 2 0 g, 水 ; 5

リットル)を加え、500rpmで常温にて1時間攪拌した。その後、メチレンクロライド5リットルを加え、500rpmで常温にて10分間攪拌した。攪拌停止後、静置分離し、有機相を得た。この有機相を0.03規定の水酸化ナトリウム水溶液5リットルでアルカリ洗浄、0.2規定の塩酸5リットルで酸洗浄及び水5リットルで水洗(2回)を順次行った後、メチレンクロライドを留去し、フレーク状のポリカーボネートを得た。得られたポリカーボネートフレークを120℃で48時間真空乾燥させ、粘度平均14,500のポリカーボネートフレークを得た。同様な操作により約50kgのポリカーボネートフレークを得た。

(4) ペレットの製造

上記(3)で得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレート(300ppm)、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(40ppm)添加した後、押出し機でペレット化した。このペレットの粘度平均分子量は14,200、鉄分量は0.1ppm、水酸基末端分率は5.4モル%、離型剤量は250ppmであった。

(5) 成形及び検査

上記(4)で得られたペレットを射出成形機(住友重機械社製:DISK5)に供給し、下記の条件で径130mm、厚み1.2mmのディスク基板を600枚製造した。

シリンダー温度:325℃

金型温度:90℃(スタンパ側)/85℃

スタンパ:CD-ROM用

得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は4.5%であった。また、ディスク基板を90℃、90%の恒温恒湿で300時間加速劣化させた後、電気特性検査機を用いて測定したところ、ブロックエラーレートは6であった。

〔比較例 IV-1〕

(1) ビスフェノールAの製造

図8に示すビスフェノールA製造工程図に従って、連続プロセスによりビスフェノールAを製造した。すなわち、実施例 IV-1において、留出フェノール12を反応器1にリサイクルせずに、付加物洗浄工程9において精製フェノールの代わりに用いた以外は、実施例 IV-1の(1)と同様に実施し、ビスフェノールAを製造した。

(2) ポリカーボネートオリゴマーの調製

実施例 IV-1の(2)と同様にして、比較例 IV-1の(1)で製造されたビスフェノールAを使用してポリカーボネートオリゴマー溶液を得た。

(3) ポリカーボネートの製造

実施例 IV-1の(3)と同様にして、比較例 IV-1の(2)で製造されたポリカーボネートオリゴマー溶液を使用して粘度平均分子量14,300のポリカーボネートフレークを得た。

(4) ペレットの製造

上記(3)で得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレート 300 ppm 、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト 40 ppm 添加した後、押出し機でペレット化した。このペレットの粘度平均分子量は14,100、鉄分量は 0.3 ppm 、水酸基末端分率は7.5モル%、離型剤量は 250 ppm であった。

(5) 成形及び検査

上記(4)で得られたペレットを使用し、実施例 IV-1の(5)と同様にして径130mm、厚み1.2mmのディスク基板を600枚製造した。

得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は16%であった。

〔比較例 IV-2〕

(1) ビスフェノールAの製造

実施例 IV-1 の (1) と同様にしてビスフェノールAを得た。

(2) ポリカーボネートオリゴマーの調製

実施例 IV-1 の (2) と同様にしてポリカーボネートオリゴマー溶液を得た。

(3) ポリカーボネートの製造

実施例 IV-1 の (3) と同様にしてポリカーボネートポリカーボネートフレークを得た。

(4) ペレットの製造

上記 (3) で得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレート 600 ppm 、リン系酸化防止剤としてトリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイトを 40 ppm 添加した後、押出し機でペレット化した。このペレットの粘度平均分子量は14,200、鉄分量は 0.1 ppm 、水酸基末端分率は5.4モル%、離型剤量は 530 ppm であった。

(5) 成形及び検査

上記 (4) で得られたペレットを使用し、実施例 IV-1 の (5) と同様にして径 130 mm 、厚み 1.2 mm のディスク基板を600枚製造した。

得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は4%であった。また、ディスク基板を 90°C 、90%の恒温恒湿で300時間加速劣化させた後、電気特性検査機を用いて測定したところ、ブロックエラーレートは28であった。

[比較例 IV-3]

(1) ビスフェノールAの製造

実施例 IV-1 の (1) と同様にしてビスフェノールAを得た。

(2) ポリカーボネートオリゴマーの調製

実施例 IV-1 の (2) と同様にしてポリカーボネートオリゴマー溶液を

得た。

(3) ポリカーボネートの製造

実施例 IV-1 の (3) と同様にしてポリカーボネートポリカーボネートフレークを得た。

(4) ペレットの製造

上記 (3) で得られたフレーク状のポリカーボネートに離型剤としてグリセリンモノステアレート 30 ppm 、リン系酸化防止剤としてトリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト 40 ppm 添加した後、押出し機でペレット化した。このペレットの粘度平均分子量は 14,200、鉄分量は 0.1 ppm 、水酸基末端分率は 5.4 モル%、離型剤量は 20 ppm であった。

(5) 成形及び検査

上記 (4) で得られたペレットを使用し、実施例 IV-1 の (5) と同様にして径 130 mm、厚み 1.2 mm のディスク基板を 600 枚製造した。

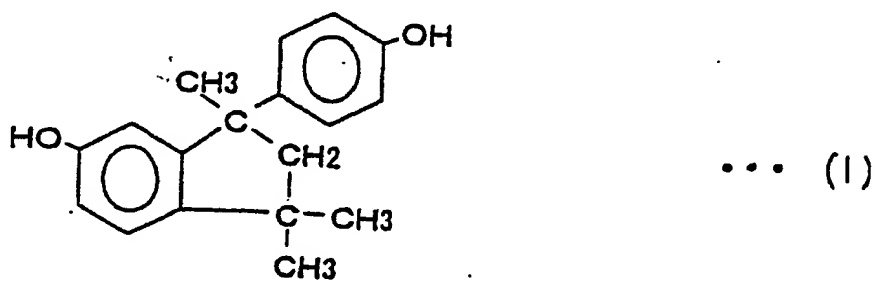
得られたディスク基板を傷欠陥検査機で検査した結果、バリによる欠陥品は 17% であった。

産業上の利用分野

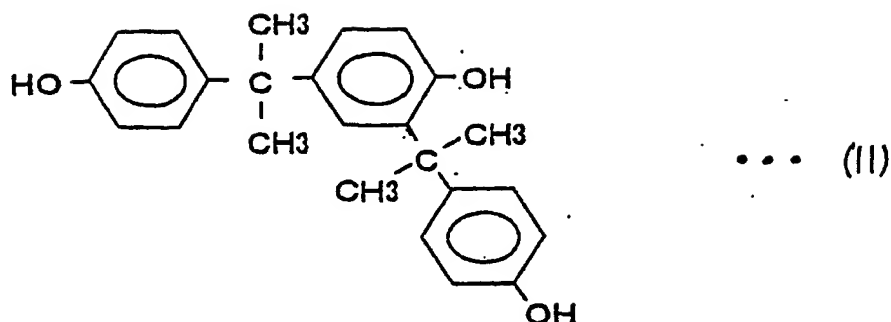
本発明によれば、離型剤の添加量を必要以上に増やすことなく、バリによる欠陥が少ない光学式ディスク基板の素材として適したポリカーボネート樹脂及び該樹脂を成形してなる光学式ディスク基板を提供することができる。

請求の範囲

1. 粘度平均分子量が10,000～17,000であって、鉄分量が0.2ppm以下、遊離トータルフェノール量が80ppm以下であり、かつ離型剤を100～500ppm含有することを特徴とする光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。
2. アセトン可溶分量が12質量%以下である請求項1記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。
3. 離型剤を150～350ppm含有するものである請求項1又は2に記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。
4. 離型剤が多価アルコール脂肪酸エステルである請求項1～3のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。
5. 請求項1～4のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂からなる光学式ディスク基板。
6. 2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン量が1,000ppm以下であり、下記式(I)



で表されるP-イソプロペニルフェノールの環状二量体量が150ppm以下であり、及び下記式(II)



で表されるトリスフェノール化合物量が150ppm以下である2, 2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを原料として製造されたものであり、粘度平均分子量が10,000~17,000であって、水酸基末端分率が7モル%未満で、かつ離型剤を100~500ppm含有することを特徴とする光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

7. 遊離トータルフェノール量が80ppm以下である請求項6記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

8. 離型剤を150~350ppm含有するものである請求項6又は7に記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

9. 離型剤が多価アルコール脂肪酸エステルである請求項6~8のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

10. 請求項6~9のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂からなる光学式ディスク基板。

11. 下記の条件を満足することを特徴とする光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

①粘度平均分子量が10,000~17,000である

②鉄分量が0.2ppm以下である

③¹H-NMRにて測定したスペクトルにてフェニル環に基づくシグナルの化学シフト δ =7.0~7.5ppmの強度を1,000とした場合、 δ =1.02~1.08及び6.69~6.73ppmのシグナルの強度が

0.01以下である

④離型剤を100～500ppm含有する

12. 離型剤を150～350ppm含有するものである請求項11記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

13. 離型剤が多価アルコール脂肪酸エステルである請求項11又は12に記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

14. 多価アルコール脂肪酸エステルがグリセリンの脂肪酸モノエステルである請求項13記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

15. 請求項11～14のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂からなる光学式ディスク基板。

16. 粘度平均分子量が10,000～17,000であって、鉄分量が0.2ppm以下、水酸基末端分率が7モル%未満で、かつ離型剤を100～500ppm含有することを特徴とする光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

17. 離型剤を150～350ppm含有するものである請求項16記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

18. 離型剤が多価アルコール脂肪酸エステルである請求項16又は17に記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

19. 多価アルコール脂肪酸エステルがグリセリンの脂肪酸モノエステルである請求項18記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂。

20. 請求項16～19のいずれかに記載の光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂からなる光学式ディスク基板。

図 1

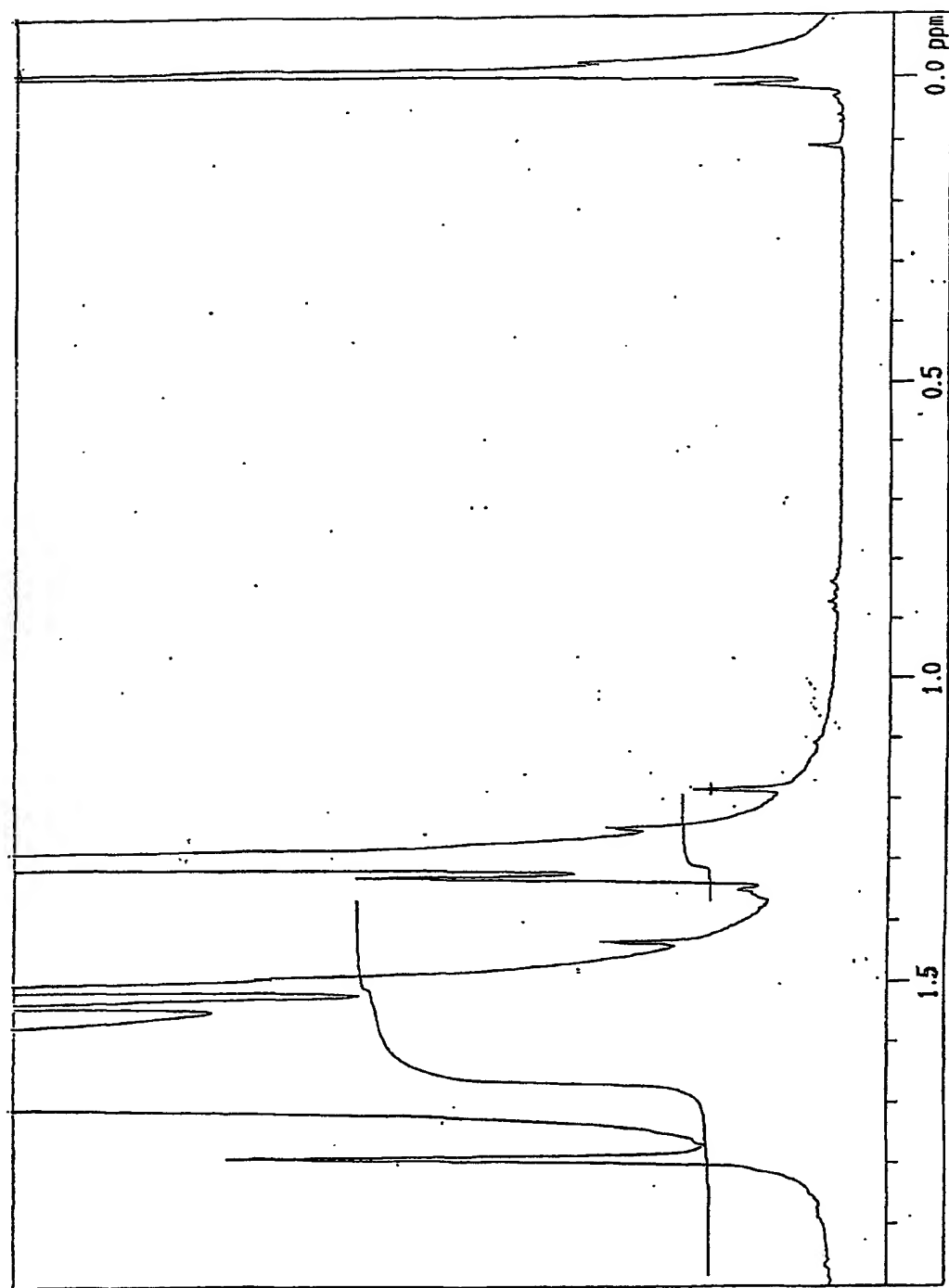
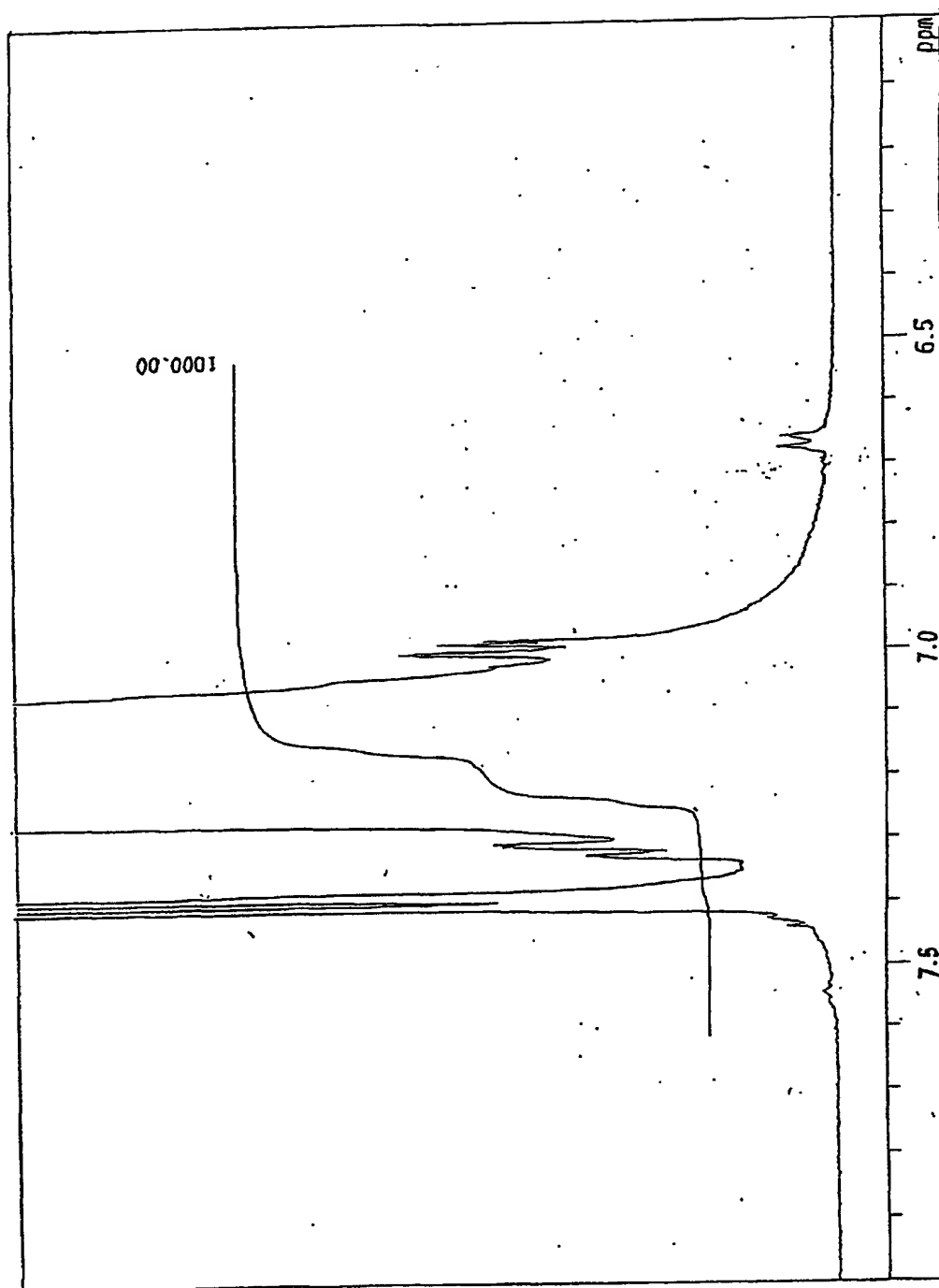
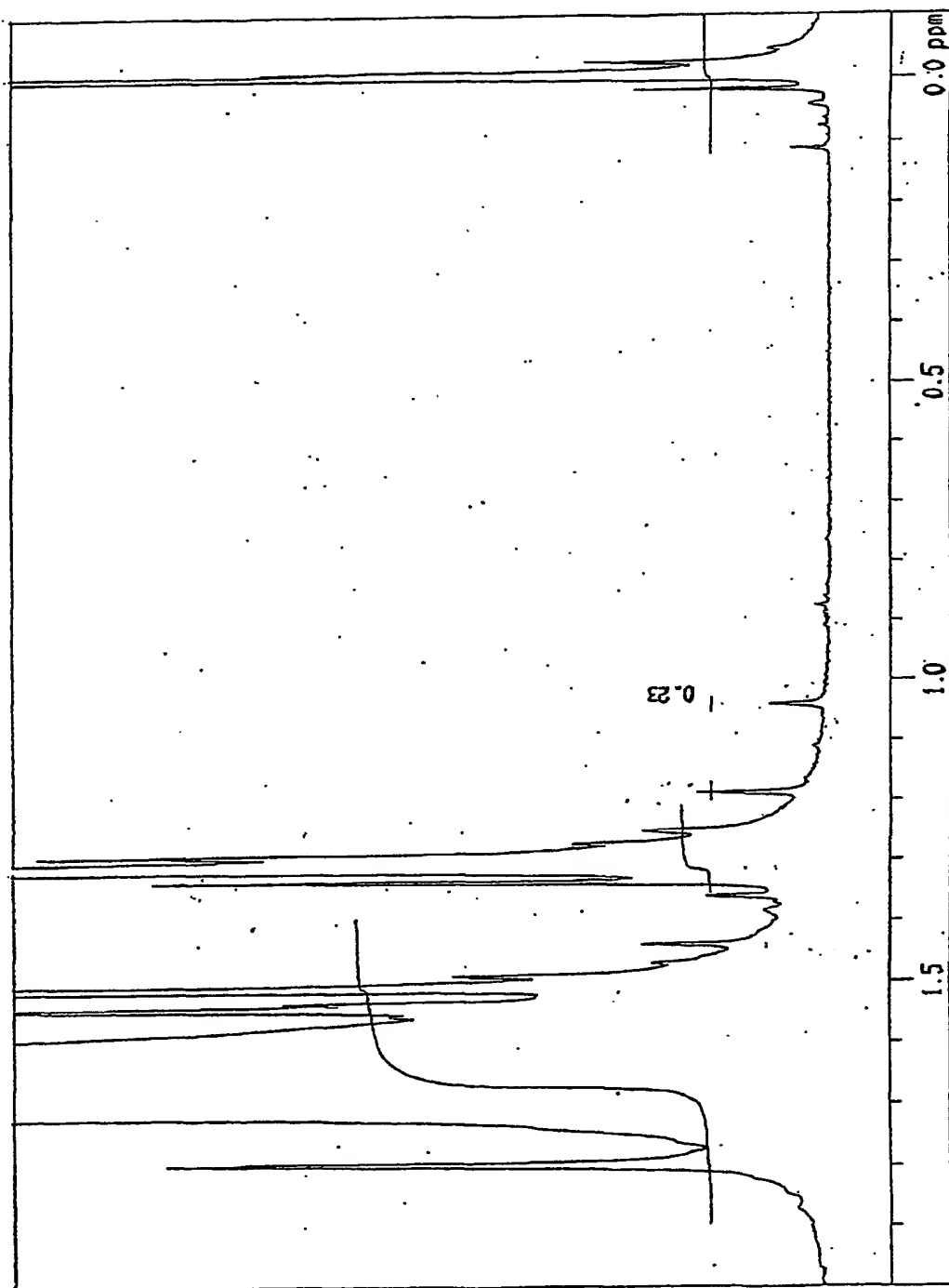


図 2





3





4

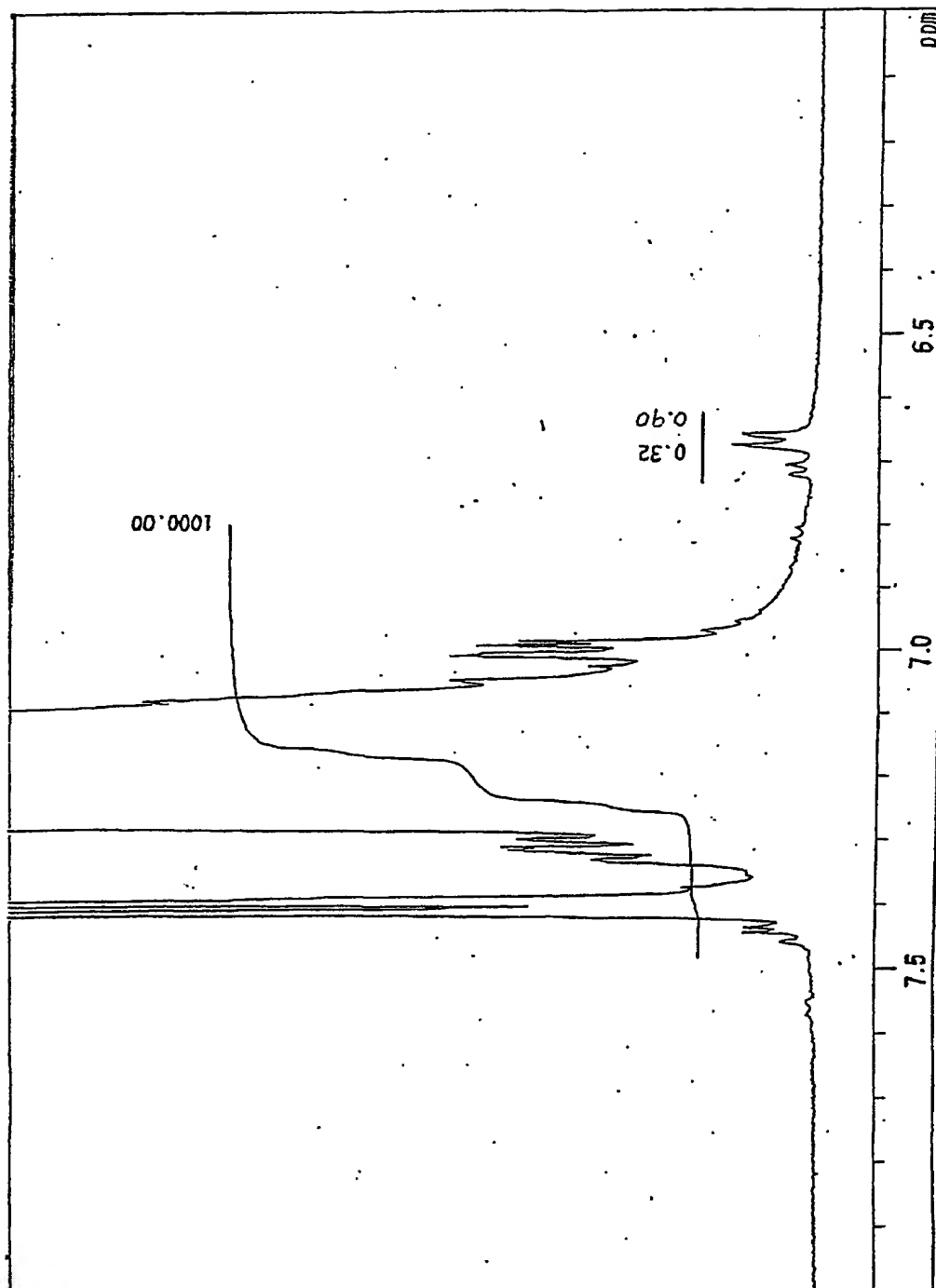
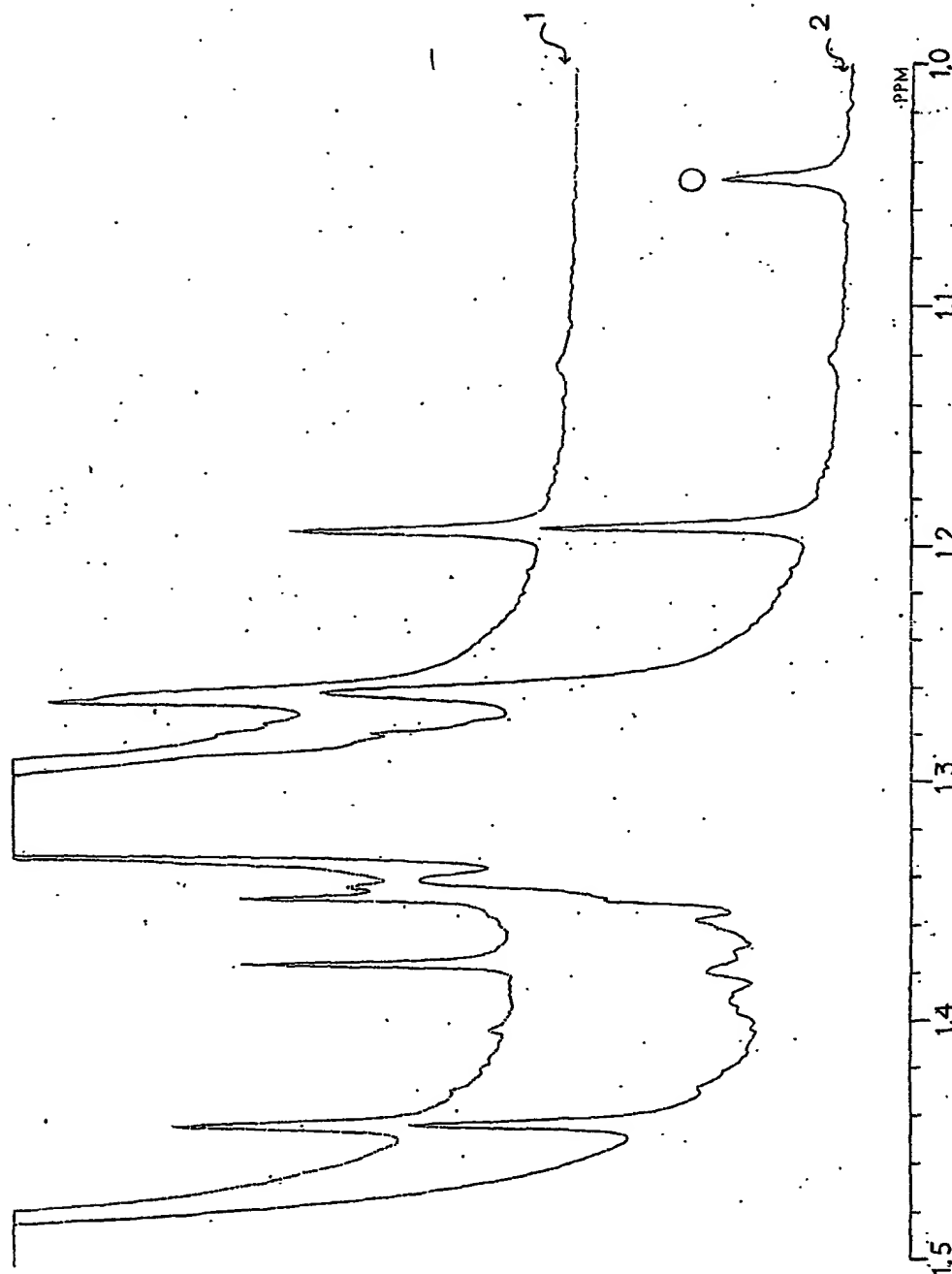




図 5





6





4

2

4

2

図 7

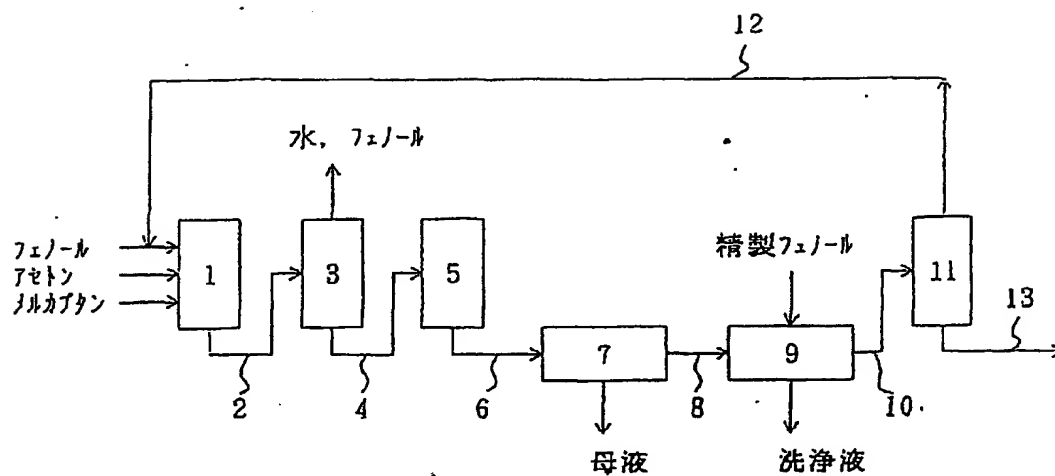
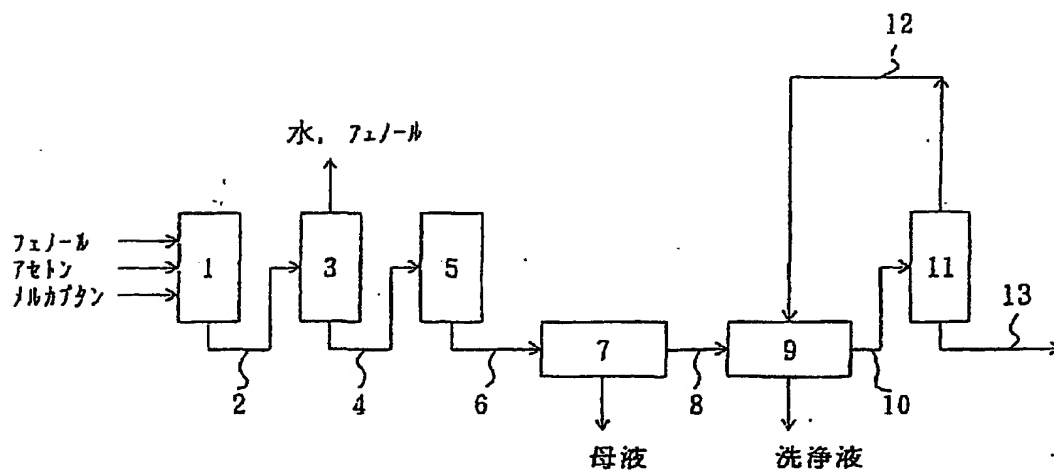


図 8





4

2

1

4

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L69/00, C08G64/04, C08J5/00 CFD, G11B7/24 526

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C39/16, C08G64/00-64/42, C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-73724 A (GE Plastics Japan Ltd.), 19 March, 1996 (19.03.96), column 1, lines 2 to 10 (Family: none)	1-11, 16-20
A		12-15
Y	JP 2000-63505 A (Teijin Chem. Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), column 1, lines 2 to 12; column 6, lines 38 to 44; column 7, lines 13 to 24 (Family: none)	1-5
Y	JP 7-25798 A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 27 January, 1995 (27.01.95), column 1, lines 2 to 11 (Family: none)	6-11
Y	JP 6-48970 A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94), column 1, lines 2 to 11 (Family: none)	16-20
P	JP 2000-229899 A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 22 August, 2000 (22.08.00), column 1, lines 2 to 8 (Family: none)	12-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 July, 2001 (23.07.01)Date of mailing of the international search report
31 July, 2001 (31.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



1

2

3

4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L69/00、C08G64/04、C08J5/00 CFD、G11B7/24 526

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C39/16、C08G64/00-64/42、C08L69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-73724 A (日本ジーイープラス株式会社) 19. 3月. 1996 (19. 03. 96)、第1欄、第2-10行 (ファミリーなし)	1-11、 16-20 12-15
A		
Y	JP 2000-63505 A (帝人化成株式会社) 29. 2月. 2000 (29. 02. 00)、第1欄、第2-12行、第6欄、第38-44行、第7欄、第13-24行 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 07. 01

国際調査報告の発送日

31.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 7-25798 A (出光石油化学株式会社) 27. 1月. 1995 (27. 01. 95)、第1欄、第2-11 行 (ファミリーなし)	6-11
Y	J P 6-48970 A (出光石油化学株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94)、第1欄、第2-11 行 (ファミリーなし)	16-20
P	J P 2000-229899 A (出光石油化学株式会社) 22. 8月. 2000 (22. 08. 00)、第1欄、第2-8行 (ファミリーなし)	12-15

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KATAOKA, Makoto
c/o Idemitsu Kosan Co., Ltd.
Intellectual Property Center
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi
Chiba 299-0107
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 08 November 2001 (08.11.01)		
Applicant's or agent's file reference CN01027		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP01/03647	International filing date (day/month/year) 26 April 2001 (26.04.01)	
		Priority date (day/month/year) 27 April 2000 (27.04.00)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CN,EP,IN,SG

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 08 November 2001 (08.11.01) under No. WO 01/83614

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.91.11

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOHEI, Masamichi
c/o Idemitsu Kosan Co., Ltd.
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi, Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 13 July 2001 (13.07.01)	
Applicant's or agent's file reference CN01027	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP01/03647	International filing date (day/month/year) 26 April 2001 (26.04.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 27 April 2000 (27.04.00)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 April 2000 (27.04.00)	2000-127336	JP	22 June 2001 (22.06.01)
29 May 2000 (29.05.00)	2000-157802	JP	22 June 2001 (22.06.01)
02 Augu 2000 (02.08.00)	2000-234047	JP	22 June 2001 (22.06.01)
02 Augu 2000 (02.08.00)	2000-234048	JP	22 June 2001 (22.06.01)

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Tessadel PAMPLIEGA <i>Ted</i></p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L69/00, C08G64/04, C08J5/00 CFD, G11B7/24 526

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C39/16, C08G64/00-64/42, C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-73724 A (GE Plastics Japan Ltd.), 19 March, 1996 (19.03.96), column 1, lines 2 to 10 (Family: none)	1-11, 16-20
A		12-15
Y	JP 2000-63505 A (Teijin Chem. Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), column 1, lines 2 to 12; column 6, lines 38 to 44; column 7, lines 13 to 24 (Family: none)	1-5
Y	JP 7-25798 A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 27 January, 1995 (27.01.95), column 1, lines 2 to 11 (Family: none)	6-11
Y	JP 6-48970 A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94), column 1, lines 2 to 11 (Family: none)	16-20
P	JP 2000-229899 A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 22 August, 2000 (22.08.00), column 1, lines 2 to 8 (Family: none)	12-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 23 July, 2001 (23.07.01)

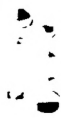
Date of mailing of the international search report
 31 July, 2001 (31.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



E P • U S

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[PCT 18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 CN01027	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO1/03647	国際出願日 (日.月.年) 26.04.01	優先日 (日.月.年) 27.04.00
出願人(氏名又は名称) 出光石油化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT 18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L69/00、C08G64/04、C08J5/00 CFD、G11B7/24 526

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C39/16、C08G64/00-64/42、C08L69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 8-73724 A (日本ジーイープラス株式会社) 19. 3月. 1996 (19. 03. 96)、第1欄、第2-10行 (ファミリーなし)	1-11、 16-20 12-15
A		
Y	J P 2000-63505 A (帝人化成株式会社) 29. 2月. 2000 (29. 02. 00)、第1欄、第2-12行、第6欄、第38-44行、第7欄、第13-24行 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 07. 01

国際調査報告の発送日

31.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 7-25798 A (出光石油化学株式会社) 27. 1月. 1995 (27. 01. 95)、第1欄、第2-11 行 (ファミリーなし)	6-11
Y	J P 6-48970 A (出光石油化学株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94)、第1欄、第2-11 行 (ファミリーなし)	16-20
P	J P 2000-229899 A (出光石油化学株式会社) 22. 8月. 2000 (22. 08. 00)、第1欄、第2-8行 (ファミリーなし)	12-15

